

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-291682

(43)Date of publication of application : 19.10.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/285
 C23C 16/34
 H01L 21/28
 H01L 21/3205
 H01L 21/768
 H01L 27/04
 H01L 21/822
 H01L 27/108
 H01L 21/8242

(21)Application number : 2001-025878

(71)Applicant : APPLIED MATERIALS INC

(22)Date of filing : 01.02.2001

(72)Inventor : WANG SHULIN

XI MING

LANDO ZVI

CHANG MEI

(30)Priority

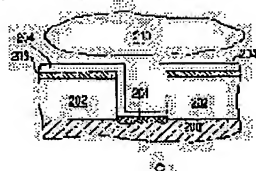
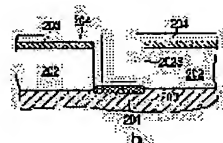
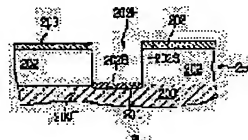
Priority number : 2000 495555 Priority date : 01.02.2000 Priority country : US

(54) PLASMA TREATMENT OF TITANIUM NITRIDE FILM FORMED BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming a thick titanium nitride film having a low

SOLUTION: A titanium nitride film 204 is formed, using a thermal chemical deposition reaction between ammonia (NH₃) and titanium tetrachloride (TiCl₄) at a temperature of less than about 600° C and NH₃:TiCl₄ flow ratio greater than about 5. The deposited TiN film 204 is then treated in a hydrogen- containing plasma 210 generated from molecular hydrogen (H₂). A thick titanium nitride film having low resistivity and good coverage, is thereby realized. The deposition and plasma treatment steps may be repeated for additional cycles to form a thick, composite titanium nitride film of desired thickness, which is suitable for use in plug fill or capacitor structure applications.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-291682
(P2001-291682A)

(43) 公開日 平成13年10月19日 (2001. 10. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チーコード [*] (参考)
H 0 1 L 21/285	3 0 1	H 0 1 L 21/285	3 0 1 R C
C 2 3 C 16/34		C 2 3 C 16/34	
H 0 1 L 21/28		H 0 1 L 21/28	B
21/3205		21/88	M
審査請求 未請求 請求項の数25 O L 外国語出願 (全 39 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-25878(P2001-25878)

(22) 出願日 平成13年2月1日 (2001. 2. 1)

(31) 優先権主張番号 09/495555

(32) 優先日 平成12年2月1日 (2000. 2. 1)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390040660

アプライド マテリアルズ インコーポレ
イテッドAPPLIED MATERIALS, I
NCORPORATED

アメリカ合衆国 カリフォルニア州

95054 サンタ クララ パウアーズ ア
ベニュー 3050

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外2名)

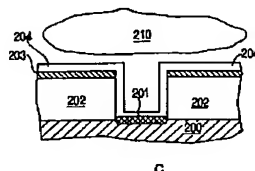
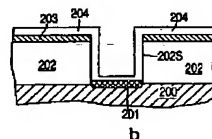
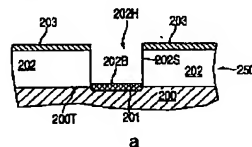
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学気相堆積により形成された窒化チタン膜のプラズマ処理

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低い抵抗率を有する厚い窒化チタン膜を形成する方法を提供する。

【解決手段】 アンモニア (NH₃) と4塩化チタン (TiCl₄) の間の熱的な化学気相堆積反応を使用し、摂氏約600度未満の温度と、約5を超えるNH₃対TiCl₄比において、窒化チタン膜204が形成される。堆積されたTiN膜204は、次に、水素分子 (H₂) から生成したような水素含有プラズマ210で処理される。これは、低い抵抗率と良好なステップ・カバレッジを有する厚い窒化チタン膜をもたらす。堆積及びプラズマ処理ステップは、プラグ充填あるいはキャパシタ構造アプリケーションに使用するのに適切な所望の厚さの厚い複合窒化チタン膜を形成するために、追加のサイクルに対して繰り返すことができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 約10から約50トルの圧力範囲と、摂氏約600度未満の温度において、アンモニア (NH_3) と4塩化チタン (TiCl_4) 間の熱的な反応を使用して、プロセス・チャンバ内の基板の上に窒化チタン層を形成するステップと；

(b) 前記ステップ (a) に続いて、前記基板を前記プロセス・チャンバから移動せずに、水素含有プラズマで前記窒化チタン層を処理するステップと、を含む、窒化チタン層堆積方法。

【請求項2】 前記ステップ (b) は、約0.5から約10トルの圧力範囲と、摂氏約500度から摂氏約600度の間の温度で行われる、請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記ステップ (a) は、約5を超える NH_3 対 TiCl_4 流量比で行われる、請求項1記載の方法。

【請求項4】 前記ステップ (a) で形成される前記第一の窒化チタン層は、約300オングストローム未満の厚さを有する、請求項1記載の方法。

【請求項5】 前記ステップ (b) の前記水素含有プラズマは、水素分子から生成される、請求項1記載の方法。

【請求項6】 前記ステップ (b) の前記水素含有プラズマは、水素分子と窒素分子の混合体から生成される、請求項1記載の方法。

【請求項7】 前記窒化チタン層は、前記ステップ (b) の後に、約200マイクローム・センチメートル未満の膜抵抗率を有する、請求項1記載の方法。

【請求項8】 さらに、

(c) 少なくとも1000オングストロームの厚さと、約200マイクローム・センチメートル未満の抵抗率を有する複合窒化チタン層が形成されるように、前記ステップ (a) と (b) を繰り返すステップを含む、請求項1記載の方法。

【請求項9】 前記水素含有プラズマは、高周波プラズマである、請求項1記載の方法。

【請求項10】 前記水素含有プラズマは、遠隔プラズマである、請求項1記載の方法。

【請求項11】 (a) 約20を超える第一の NH_3 対 TiCl_4 流量比と、約10から約50トルの圧力範囲と、摂氏約600度未満の温度において、アンモニア (NH_3) と4塩化チタン (TiCl_4) 間の熱的な反応を使用して、プロセス・チャンバ内の基板の上に第一の窒化チタン層を形成するステップと；

(b) 前記ステップ (a) で使用した前記第一の NH_3 対 TiCl_4 流量比とは異なる第二の NH_3 対 TiCl_4 流量比で、 NH_3 と TiCl_4 間の熱的な反応を使用して、ステップ (a) の前記第一の窒化チタン層の上に第二の窒化チタン層を形成するステップと；

(c) 前記ステップ (b) に続いて、前記プロセス・チ

ャンバから前記基板を移動せずに、水素含有プラズマに前記第二の窒化チタン層を露出するステップと、を含む、窒化チタン層堆積方法。

【請求項12】 前記第一の窒化チタン層は約20オングストローム未満の厚さを有し、前記第二の窒化チタン層は約300オングストローム未満の厚さを有し、前記第二の NH_3 対 TiCl_4 流量比は約5を超える、請求項11記載の方法。

【請求項13】 約1000オングストロームを超える厚さの複合窒化チタン層が形成されるように、前記ステップ (a)、(b) 及び (c) は、追加のサイクルを繰り返す、請求項11記載の方法。

【請求項14】 前記水素含有プラズマは高周波プラズマである、請求項11記載の方法。

【請求項15】 前記水素含有プラズマは遠隔プラズマである、請求項11記載の方法。

【請求項16】 (a) 基板上に第一の電極を形成するステップと；

(b) 前記第一の金属電極上に絶縁層を形成するステップと；

(c) 約10から約50トルの圧力範囲と、摂氏約600度未満の温度において、アンモニア (NH_3) と4塩化チタン (TiCl_4) 間の熱的な反応を使用して、前記絶縁層の上に窒化チタン層を形成するステップと；

(d) ステップ (c) で形成された前記窒化チタン層を水素含有プラズマに露出するステップと；

(e) ステップ (d) の後に、前記窒化チタン層上に第二の電極を形成するステップと、を含む、キャパシタ構造形成方法。

【請求項17】 ステップ (b) の前記絶縁層は五酸化タンタル (Ta_2O_5) を含む、請求項16記載の方法。

【請求項18】 ステップ (c) の前記水素含有プラズマは、水素分子から生成される、請求項16記載の方法。

【請求項19】 前記ステップ (c) は、約5を超える NH_3 対 TiCl_4 流量比で行われる、請求項16記載の方法。

【請求項20】 前記第一の電極はシリコンを含む、請求項16記載の方法。

【請求項21】 前記第二の電極はシリコンを含む、請求項16記載の方法。

【請求項22】 実行される場合には、膜の堆積方法を使用して、汎用コンピュータに堆積チャンバを制御させるソフトウェア・ルーチンを含むコンピュータ記憶媒体であって、前記膜堆積方法は：

(a) 約10から約50トルの圧力範囲と、摂氏約600度未満の温度において、アンモニア (NH_3) と4塩化チタン (TiCl_4) 間の熱的な反応を使用して、プロセス・チャンバ内の基板上に窒化チタン層を形成するステップと；

(b) 前記ステップ(a)の後に、前記基板を前記プロセス・チャンバから移動せずに、水素含有プラズマで前記窒化チタン層を処理するステップと、を含む、コンピュータ記憶媒体。

【請求項23】 前記方法ステップ(b)の前記水素含有プラズマは、水素分子から生成される、請求項22記載のコンピュータ記憶媒体。

【請求項24】 前記方法ステップ(a)は、約5を超える NH_3 対 TiCl_4 流量比で行われる、請求項22記載のコンピュータ記憶媒体。

【請求項25】 実行される場合には、膜の堆積方法を使用して、汎用コンピュータに堆積チャンバを制御させるソフトウェア・ルーチンを含むコンピュータ記憶媒体であって、前記膜堆積方法は：

(a) 約20を超える第一の NH_3 対 TiCl_4 比、約10から約50トルの圧力範囲、及び、摂氏約600度未満の温度において、アンモニア(NH_3)と4塩化チタン(TiCl_4)間の熱的な反応を使用して、プロセス・チャンバ内の基板上に第一の窒化チタン層を形成するステップと；

(b) 前記ステップ(a)で使用した前記第一の NH_3 対 TiCl_4 流量比とは異なる第二の NH_3 対 TiCl_4 流量比で、 NH_3 と TiCl_4 間の熱的な反応を使用して、ステップ(a)の前記 TiN 層の上に第二の窒化チタン層を形成するステップと；

(c) 前記ステップ(b)の後に、前記プロセス・チャンバから前記基板を移動せずに、水素含有プラズマで前記第二の窒化チタン層を露出するステップと、を含む、コンピュータ記憶媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【関連出願の記載】本出願は、1999年6月11日に出願された「厚い窒化チタン膜を堆積する方法」と題する同一発明人の米国特許出願、出願番号09/330,696号の一部継続出願であり、この米国特許出願番号09/330,696号は参考文献として本明細書に包含される。

【0002】

【開示の背景】1. 本発明の技術分野

本発明は窒化チタン膜堆積の方法に関し、特に低い抵抗率を有する、厚く、低い応力の窒化チタン膜を形成する方法に関する。

【0003】2. 背景技術の説明

集積回路の製造において、障壁層の下の方の領域への金属の拡散を抑制するための金属障壁層として、窒化チタン膜はしばしば使用される。これらの基礎の領域は、トランジスタ・ゲート、キャパシタ誘電体、半導体基板、金属配線、及び集積回路に使われる多くの他の構造を含んでいる。

【0004】チタン/窒化チタンの組み合わせ($\text{Ti}/$

TiN)は、多くの場合拡散障壁として使用され、トランジスタのソース及びドレインにコンタクトを提供する。タングステン(W)プラグ・プロセスを使用してコンタクトを形成する場合、たとえば、チタン層がシリコン(Si)基板の上に堆積され、続いてチタン層は、シリコンに対して抵抗の低いコンタクトをもたらす TiSi_x に変換される。次に、タングステン・プラグを形成する前に、 TiN 層が TiSi_x 層の上に形成される。あるいは、いくつかの応用例においては、タングステン・プラグの代わりに TiN プラグを形成することも可能である。

【0005】 Ti 及び TiN 膜は、物理気相堆積あるいは化学気相堆積により形成することができる。 Ti/TiN 組み合わせ層は、1つのチャンバでチタン膜を堆積し続いて他のチャンバで TiN 膜を堆積することにより、複数チャンバの「クラスター・ツール」内で形成することもできる。化学気相堆積(CVD)を使用して Ti 及び TiN の両方を堆積する場合、異なる反応性ガスに反応することが許容される場合には、すなわち、プラズマ状態の下では、 Ti 及び TiN 膜の両方を形成するために、たとえば、4塩化チタン(TiCl_4)を使用することができ、 TiCl_4 が H_2 と反応すればチタンが形成され、 TiCl_4 が窒素と反応すれば TiN が形成される。一般に、特定の窒素を含有する化合物に応じてプラズマあるいは熱的な状態の下で、 TiCl_4 を窒素を含有する化合物と反応させることにより、 TiN は形成することができる。したがって、 TiCl_4 とアンモニア(NH_3)の間の反応を使用する高温CVDにより、 TiN 膜を形成することができる。しかし、ある種の従来技術によるプロセスを使用して堆積された厚い TiN 膜は、特に膜の厚さが約4000オングストロームを超えると、亀裂を生ずる傾向がある。膜厚の増加と共に、亀裂の密度及び寸法は増加し、最終的には膜が剥離する。

【0006】さらに、 TiN 膜が TiCl_4 を基剤とする化学プロセスにより堆積される場合、塩素(Cl)が TiN 層に混入する。塩素含量は膜抵抗率の増加に関連し、接触抵抗の望ましくない増加をもたらす。 TiN プラグへの適用に対しては、多くの場合1000オングストローム以上の TiN 膜厚が必要であり、膜抵抗率の減少がさらに重要である。

【0007】堆積温度を増加することにより堆積された TiN 膜の塩素含量は減少するが、堆積温度を低下させることによるステップ・カバレージの改善が望まれる。さらに、プロセス・インテグレーションのためには比較的低い堆積温度が有利である。たとえば、キャパシタ構造内の上部電極に対する障壁層として、五酸化タンタル(Ta_2O_5)を誘電体として、 TiN は使用することができる。しかし、たとえば TiCl_4 と NH_3 の間の反応を使用する TiN の熱CVDは、多くの場合摂氏約650度で行われる。このような高温は、キャパシタ構造内

の望ましくない原子の相互拡散を起こす恐れがある。

【0008】したがって、良好なステップ・カバレッジと低い抵抗率を含む改善された特性を有し、厚く亀裂のないTiN膜をもたらし、低い温度でTiNを堆積する方法が当該技術分野において必要である。

【0009】

【本発明の概要】本発明は、約10から約50トルの圧力と、摂氏約600度未満の温度において、アンモニア(NH₃)と4塩化チタン(TiCl₄)の間の反応を使用し、続いて水素含有プラズマでTiN層を処理することにより、窒化チタン(TiN)層を形成する方法である。

【0010】本発明の一実施例において、TiN層は、約20トルの圧力と摂氏約550度と摂氏約600度の間の温度で、約8.5のNH₃対TiCl₄流量比において形成され、続いて、H₂が存在する状態で、その場でプラズマ処理される。これらのプロセス条件の下で、少なくとも250オングストロームのTiN層を形成することができる。追加のサイクルのためにTiN堆積とプラズマ処理を繰り返すことにより、プラグ充填アプリケーションのための所望の厚さの複合TiN層を形成することができる。本発明による方法は、キャパシタ構造の上部電極の一部としてTiN層を形成するためにも使用することができる。TiN層の処理は、高周波(RF)ローカル・プラズマあるいは遠隔プラズマを使用して行うことができる。

【0011】別の実施例においては、異なる堆積条件を使用して別のTiN層を形成することが可能である。たとえば、第一のTiN層に使用されたNH₃対TiCl₄流量比とは異なるNH₃対TiCl₄流量比を使用することにより、第一のTiN層とは異なるステップ・カバレッジ及び/または応力特性を有する第二のTiN層を形成することが可能である。異なるプロセス条件を使用して、第一のTiN層と第二のTiN層の堆積及び処理を交互にすることにより、改良された総合的なステップ・カバレッジと応力特性を有する最終的な所望の厚さの複合TiN層を実現することができる。

【0012】添付図面と連係して下記の詳細な説明を考察することにより、本発明の教示は容易に理解できる。

【0013】理解を容易にするために、可能な場合には、各図に共通の同一の要素を示すために同一の参照数字が使用されている。

【0014】

【詳細説明】本発明は、低い抵抗率と良好なステップ・カバレッジを有する厚い窒化チタン(異なる化学量論の膜を包含するためにTiNが総称して使用される)膜を形成する方法を提供する。厚いTiN膜は、たとえば、0.18ミクロン以下の技術におけるプラグ応用に使用することができる。本発明の実施例は、低い堆積温度におけるNH₃とTiCl₄の間の反応を使用して、低い抵

抗率を有する比較的厚いTiN膜の形成を可能にする。

【0015】1つの実施例においては、約2.5から約17の範囲、通常5を超え、より望ましくは約8.5のNH₃対TiCl₄流量比及び、摂氏約600度未満の、あるいは望ましくは摂氏約580度のプロセス温度で、TiN層は堆積される。次に、最高約300オングストロームの厚さを有する堆積されたTiN層は、水素含有プラズマに露出される。プラズマ処理されたTiN層は塩素含量が低いので、堆積されたままの(as-deposited)TiN層と比較して低い抵抗率を有する。

【0016】あるいはTiN層は2ステップの手順で堆積されてもよく、この場合、たとえば約20オングストローム未満の比較的薄いTiN層が、第一のNH₃対TiCl₄流量比を使用して堆積され、続いて第二のNH₃対TiCl₄流量比を使用して第二のTiN層が堆積される。結果として生ずるTiN層は、次に水素含有プラズマで処理され、低い抵抗率を有する厚いTiN層を生ずる。

【0017】特定の用途に応じて、複合TiN層を作るために、膜堆積及びプラズマ処理ステップは追加のサイクルを繰り返すことができる。たとえば、1000オングストロームを超える厚さの厚いTiN層が得られる。複合TiN層は、約200マイクロメートル・センチメートル未満の抵抗率を通常有し、0.18ミクロン以下の幾何学的配列のプラグ充填応用に良く適している。

【0018】装置10

図1は、本発明の実施例を実施するために使用できるウェーハ処理装置10の概念図である。装置10は、電源及び真空ポンプのような他のハードウェア構成要素に加えて、プロセス・チャンバ100、ガスパネル130、制御ユニット110を有する。プロセス・チャンバ100の1つの例はTiNチャンバであり、TiNチャンバは、1998年12月14日出願の「高温CVDチャンバ」と題する同一譲受人の米国特許出願、出願番号第09/211,998号で既に説明されており、参考文献として本明細書に包含される。装置10のいくつかの基本的な特徴を以下に簡単に説明する。

【0019】チャンバ100

プロセス・チャンバ100は、プロセス・チャンバ100の中の半導体ウェーハ190のような基板を支持するために使用されるサポート・ベダスタル150を通常有する。このベダスタル150は、移動機構(図示せず)を使用してチャンバ100の内部で垂直方向に移動できる。特定のプロセスに応じて、ウェーハ基板190は処理に先立って一定の所望の温度に加熱される必要がある。本発明においては、ウェーハ・サポート・ベダスタル150は、埋め込まれたヒータ170により加熱されている。たとえば、交流電源106から加熱素子170に電流を印加することにより、ベダスタル150を抵抗加熱することができる。そして次に、ウェーハ190は

ベDESTAL150により加熱され、たとえば、摂氏400-750度のプロセス温度範囲内に維持することができる。ベDESTAL150の温度を従来の方法でモニターするために、熱電対のような温度センサ172が、ウェーハ・サポート・ベDESTAL150の中にさらに埋め込まれている。たとえば、ウェーハ温度を維持できるように、あるいは特定のプロセス応用に適する所望の温度に制御できるように、加熱素子170用の電源106を制御するのに、測定温度をフィードバック・ループで使用するができる。

【0020】ガスパネル130を介するガスの流れの適切な制御及び調整が、マスフロー・コントローラ(図示せず)及びコンピュータのようなコントローラ・ユニット110により行われる。シャワーヘッド120は、ガスパネル130からのプロセスガスが、チャンバ100に均一に分配され、導入されることを可能にする。例として、制御ユニット110は、中央処理装置(CPU)112、サポート回路114及び関連する制御ソフトウェア116を収容するメモリを有する。この制御ユニット110は、ウェーハ搬送、ガス流量制御、温度制御、チャンバ排気、等のようなウェーハ処理のために必要とされる多数のステップの自動化された制御を行う役割をもっている。制御ユニット110と装置100のさまざまな構成要素の間の双方向通信は、総合して信号バス118と呼ばれる多数の信号ケーブルを介して処理される。信号バス118の一部を図1に示す。

【0021】プロセス・チャンバ100を排気し、チャンバ100の内部の適切なガスの流れと圧力を維持するために、真空ポンプ102が使用される。プロセスガスがチャンバ100に導入されるシャワーヘッド120は、ウェーハ・サポート・ベDESTAL150の上に配置されている。本発明に使用される「デュアル・ガス」シャワーヘッド120は、2つの別々の経路を有し、2つのガスを予め混合せずに別々にチャンバ100に導入することを可能にする。シャワーヘッド120の詳細は、1998年6月16日出願の「半導体ウェーハ処理装置におけるシャワーヘッド用のデュアル・ガス・フェイスプレート」と題する同一譲受人の米国特許出願、出願番号第09/098,969号に開示されており、参考文献として本明細書に包含される。このシャワーヘッド120は、マスフロー・コントローラ(図示せず)を介してプロセス・シーケンスの異なるステップで使用される様々なガスを制御・供給するガス・パネル130に、接

続されている。ウェーハ処理の間に、ベDESTAL150の上に望ましくない堆積が形成されることを最小限度に抑えるために、パージガス・サブライ104がパージガス、たとえば、不活性ガスをベDESTAL150の底部の周りにさらに供給する。

【0022】TiN膜堆積

特に0.18ミクロン以下の小さい幾何学的配列に関連したプラグ充填応用に対しては、理想的なTiN膜は低い応力及び良好なステップ・カバレッジを有する必要がある。最適な望ましい特性を膜に与えるためには、堆積プロセス条件の適切な調節が要求される。たとえば、 NH_3 と TiCl_4 の間の反応を使用するTiNの堆積では、さまざまなステップ・カバレッジ及び応力特性をTiN膜に与えるために、 NH_3 対 TiCl_4 比を調整することができる。

【0023】代表的なTiN堆積プロセスにおいては、約5の代表的な NH_3 対 TiCl_4 比で、摂氏650度以上のベDESTAL温度が多くの場合使用される。これは、200オングストロームの厚さの膜に対して、約 2×10^{10} ダイン毎平方センチメートルの引っ張り応力を有するTiN膜をもたらす。厚さ約400オングストロームのこれらの膜では、亀裂が現れ始める。一般に、堆積温度を下げるにより、及び/または NH_3 対 TiCl_4 比を増加することにより、TiN膜の応力を減少させることができる。しかし、増加した NH_3 対 TiCl_4 比は、さらにステップ・カバレッジの減少を招く。

【0024】「厚い窒化チタン膜を堆積する方法」と題する、1999年6月11日出願の同一譲受人の出願、出願番号第09/330,696号は、 NH_3 と TiCl_4 の間の反応を使用して厚く亀裂の無いTiN層を形成する方法を開示しており、参考文献として本明細書に包含される。

【0025】本発明は、良好なステップ・カバレッジと低い抵抗率を有し厚くて低応力のTiN層を形成する他の実施形態を提供する。特に、本方法は次の特徴：1) 摂氏約600度未満の比較的低い堆積温度と；2) 少なくとも約5、望ましくは約8.5の NH_3 対 TiCl_4 比と；3) 堆積膜の H_2 プラズマ処理と、を有する。

【0026】2つの別のTiN膜堆積レシピを表1に示す。

【0027】

【表1】

表1・TiN堆積用プロセス・パラメータ

	プロセス(a) 望ましい(範囲)	プロセス(b) 望ましい(範囲)
NH ₃ (sccm)	100 (30-200)	150 (100-500)
N ₂ (sccm)	2000 (1000-5000)	2000 (1000-5000)
TiCl ₄ (sccm)	12 (3-25)	1.8 (1-6)
N ₂ (sccm)	1000 (500-2500)	1000 (500-2500)
He (sccm)	1000 (500-2500)	1000 (500-2500)
NH ₃ :TiCl ₄	8.5 (2.5-17)	85 (20-250)
ペDESTAL温度 (°C)	580 (400-600)	580 (400-600)
圧力 (トル)	20 (5-50)	20 (5-50)
Arフロー (sccm)	2000 (1000-5000)	2000 (1000-5000)

【0028】図2a-cは、集積回路製造順序の異なる段階における基板200の断面図を概略的に示す。一般に、基板200とはその上に膜処理が行われる任意の被加工物を指し、基板構造250は一般に基板200の上に形成された他の材料層を有する基板200を示すために使用される。処理の特定の段階によって、基板200は、シリコン半導体ウェーハ、あるいはウェーハの上に形成された他の材料層に対応することもある。たとえば、図2aは、基板200の上に慣用の方法で形成され、パターンを作られた（たとえば、リソグラフィ及びエッチングにより）材料層202を有する基板構造250の断面図を示す。材料層202は、基板200の上部表面200Tに延びているコンタクト・ホール202Hを形成するためにパターンを作られた酸化物（たとえば、SiO₂）であってもよい。一般に、基板200はシリコン、ケイ化物、あるいは他の材料の層でもよい。図2aは基板200がシリコンである1つの実施形態を示し、シリサイド層201、特に、たとえば、チタン・シリサイド（TiSi_x）がコンタクト・ホール202Hの底部202Bに形成されている。TiSi_x層201は、たとえば、シリコン基板200及びパターンを形成された酸化物202の上にチタンを（たとえば、物理気相堆積あるいはCVDにより）堆積し、その後TiSi_x層201を形成する高温アニールにより形成することができる。未反応のチタン層203は、酸化物202（非等角のチタン堆積のために、コンタクト・ホール202Hの側面202Sにはチタンは形成されない）の上部202Tの上に残る。図2bは、図2aの基板構造250の上に堆積されたTiN層204を示す。

【0029】本発明の一実施形態において、NH₃とTiCl₄の間の反応を使用して表1のプロセス（a）のレシピによって、図1のチャンバ100に類似のCVDチャンバ内で、TiN膜204は形成される。基板構造250を有するウェーハ190がウェーハ・サポート・ベ

DESTAL150の上にロードされた後に、他のガスに加えてNH₃及びTiCl₄がTiN膜堆積のためにチャンバ100に導入される。ヘリウム（He）及び窒素（N₂）に加えて、デュアル・ガス・シャワーヘッド120の1つのガス配管（図示せず）を介してTiCl₄が導入される。TiCl₄は、室温において液体であり、たとえば液体射出装置（図示せず）を使用してガス配管に送出される。一般に、次のガス・フロー・レンジを使用することができる—TiCl₄：約3 sccmから約25 sccm（液体流量から校正された）、He：約500 sccmから約2500 sccm、N₂：約500 sccmから約2500 sccm。He及びN₂は通常「希釈」ガスと呼ばれている。He及びN₂の使用は単に説明のみのためであり、アルゴン（Ar）及び水素（H₂）のような他のガスも希釈ガスとして使用することが可能である。デュアル・ガス・シャワーヘッド120の第二のガス配管を介して、約1000 sccmから約5000 sccmのレンジ内のN₂のような希釈ガスに加えて、約30 sccmから約200 sccmのフロー・レンジ内のNH₃がチャンバ100に導入される。どのガス配管内の希釈ガスも、単一のガス、あるいは異なる組み合わせ、または割合の1つ以上のガス、すなわちガス混合物、を含むことができる。希釈ガスの正確な割合あるいは組み合わせは本発明の実施に重要ではないが、第一及び第二のガス配管内のそれぞれのガスの流れの間で、一定の「バランス」が維持されていることが望ましい。2つのガス配管内ではほぼ等しいガスの流れを保つことにより、「逆流」問題の可能性を回避することができる。

【0030】TiN堆積は、第一のガス配管内の約100 sccmのNH₃の流れ及び約2000 sccmのN₂の流れ、ならびに、第二のガス配管内の約12 sccmのTiCl₄の流れ、約1000 sccmのN₂の流れ、及び約1000 sccmのHeの流れで行われることが

より望ましい。一般に、約5を超える NH_3 対 TiCl_4 流量比が使用されるが、約8.5が望ましい。約5トルを超える、たとえば、約10から約50トルの範囲の全圧力、望ましくは約20トルの全圧力を使用することができる。また、ベDESTAL温度は、摂氏約400-600度、たとえば、摂氏500-600度、より望ましくは摂氏約550-600度の間に維持される。特定のプロセス条件によって、基板温度はベDESTAL温度より摂氏約30-40度低くてもよい。さらに、チャンバ100の底部に設けられた別のガス配管及びバージガス・サポート104を介して、約2000 sccmまたは、より一般的には約1000 sccmから約5000 sccmの間の底部不活性ガスのバージ流れも(たとえば、Arあるいは他の不活性ガス)設定される。ウェーハ・サポート・ベDESTAL150の背面への不要な堆積の蓄積を最小限に抑える他に、バージガスの流れは堆積の均一性にも影響を与える可能性がある。

【0031】これらのプロセス条件の下で、約 1×10^{10} ダイン毎平方センチメートル未満の膜応力を有する亀裂のない TiN 層204は、ほとんど垂直の側壁と約7のアスペクト比を有するコンタクト・ホールの上に95%以上のステップ・カバレッジで形成することができる。(アスペクト比は、この説明図ではコンタクト・ホール202Hの幅wに対する深さdの比率により定められる。)この堆積プロセスのみを使用して、適切な平坦化技術たとえばブランケット・ETCHバックあるいは化学機械研磨により、コンタクト・ホール202H内の TiN プラグ(図示せず)の中に、 TiN 層204を形成することができる。摂氏約600度以下の堆積温度を使用して、ステップ・カバレッジは、たとえば7対1以上の高アスペクト比を有するコンタクトに対して改良することが可能である。さらに高いアスペクト比を有するフィーチャーに対しては、 NH_3 対 TiCl_4 流量比を減少することにより、ステップ・カバレッジをさらに改善することが必要な可能性もある。

【0032】亀裂のない TiN 膜の形成は、単に膜応力の作用ではないことに注目するべきである。代わりに、堆積が起る NH_3 対 TiCl_4 比も重要な役割を演ずる。たとえば、同じ膜応力を有する膜は、異なる NH_3 対 TiCl_4 比を使用して堆積されれば、異なる「亀裂」性質を示すかもしれない。これは、堆積の間の異なる表面反応及び堆積膜の配向に帰することができる。

【0033】堆積温度と NH_3 対 TiCl_4 比によって、堆積されたままの TiN 膜は、約5%と高い塩素含量を有することができる。本発明によれば、図2cに示すように、 TiN 層204はプラズマ処理ステップを受ける。特に、たとえば、最高約300オングストロームの厚さを有する TiN 層204は、チャンバ100のシャワーヘッド120に高周波電力を印加することにより、水素

含有プラズマ210に露出される。水素含有プラズマ210は、分子性の H_2 ガスから生成されることが望ましいが、任意選択で窒素(N_2)を含有してもよい。水素含有プラズマ210を生成するのに、他の水素を含有する有機あるいは無機の前駆物質、たとえば特にアンモニアガス(NH_3)、メタン(CH_4)を使用することもできる。 TiN 層204をプラズマに露出することは、原子の水素(たとえば、中性原子及びイオンを共に含んでも良い)と TiN 層204内の塩素の化学種の間に相互作用をもたらしと確信される。さらに、膜処理はイオン衝撃よりも化学的相互作用に依存すると確信される。したがって、本発明によれば、基板の付近で生成される局所的なプラズマに加えて、遠隔のプラズマ環境の下でも膜処理を実行することができる。

【0034】図5は、図2cの TiN 層204を有するウェーハ190を処理するために、チャンバ100に接続された遠隔プラズマ源501を概略的に示す。たとえば、遠隔プラズマは、プラズマ源ガス(たとえば、アルゴンのような不活性ガスに加えて、水素を含有するガス)のマイクロ波あるいは高周波励起により生成することができる。ガス流れコントローラ505は、ガス供給源503から遠隔プラズマ源501へのプラズマ源ガスの供給を制御する。遠隔プラズマ源501で生成されたラジカル種、たとえば原子の水素は、吸気口507からチャンバ100に導入される。化学的相互作用は、プラズマからのラジカルと TiN 層204内の塩素の化学種の間に生じ、 TiN 層204の処理をもたらし。

【0035】表2は、 H_2 プラズマ処理の代表的なプロセス条件・約500-5000 sccmの範囲または望ましくは約2000 sccmの H_2 流量、約0.5-10トルまたは望ましくは約5トルの圧力範囲、約600-900ワットの範囲または望ましくは約600ワットのRF電力-を示す。あるいは、例えば N_2 流量が約500-5000 sccmの範囲で、 H_2 / N_2 プラズマも使用することができる。 N_2 / H_2 流量比は約0-2の範囲、望ましくは約1に通常維持され、300オングストロームの厚さの TiN 膜に対して通常40秒の処理時間が使用される。薄い TiN 膜に対しては、より短い処理時間で十分である可能性がある。オプションとして、Arあるいはヘリウム(He)のような他の不活性ガスを処理プラズマにさらに加えることもできる。遠隔のプラズマを使用する処理に対しては、有効な処理のために TiN 層204に到達するのに十分な量の原子の水素を供給するよう、プロセス条件(たとえば、プラズマ電力、ガス流量、圧力、等)を調整可能である。このような処理に必要とされるラジカル種の量は、当業者による実験によって見出すことができる。

【0036】

【表2】

表2- プラズマ処理プロセス・パラメータ

	プラズマ処理 望ましい(範囲)
H ₂ (sccm)	2000 (500-5000)
N ₂ (sccm) (任意選択)	2000 (500-5000)
ベDESTAL温度 (°C)	580 (400-600)
圧力 (トル)	5 (0.5-10)
RF電力 (ワット)	600 (600-900)
Ar/バージ (sccm)	500 (200-1000)

【0037】 H₂ から生成されたプラズマのような水素含有プラズマを使用するプラズマ処理は、NH₃ による熱アニールと比較して、TiN 膜の塩素含量を減少するのにより効果がある。たとえば、摂氏約 580 度の温度において、TiN 膜は、H₂/N₂ プラズマ処理の後の約 1.5% と比較して、NH₃ 熱アニールの後は約 3% の塩素濃度を有する。通常 H₂/N₂ プラズマで処理された TiN 膜の抵抗率、または、より一般的には水素及び塩素を含有するプラズマで処理された TiN 膜の抵抗率は、摂氏約 580 度において、約 200-230 マイクローム・センチメートル未満である。1 つの実施形態において、たとえば、水素を含むプラズマで処理された TiN 膜は、NH₃ 熱アニール後の約 320 マイクローム・センチメートルに対して、約 180 マイクローム・センチメートルの抵抗率を有する。

【0038】 NH₃ を使用する熱アニールと比較して、より有利なエージング効果も、水素含有プラズマで処理された TiN 膜に対して観察される。たとえば、H₂ プラズマで処理された TiN 膜は 24 時間後に 4% 未満の面積抵抗の増加を示すが、NH₃ の熱アニールにより処理された同じ厚さの他の TiN 膜は約 40% の増加を示す。

【0039】 いくつかの実施例において、プラズマ処理の後に、TiN 膜の化学量論あるいは Ti:N 比率は変化せず、膜の著しい密度増加がないことが観察される。しかし、比較的低い温度で堆積された TiN 膜は非晶質あるいは微結晶となる傾向があるので、プラズマ処理は TiN の粒径を増大させ、あるいは結晶方位を少し変化させる効果を有する可能性がある。

【0040】 本発明の他の態様においては、さまざまな望ましい膜特性を実現するために、膜の堆積とプラズマ処理ステップは、異なる順序の組み合わせで実行される。1 つの特定の製造順序は、たとえば、2 つのプロセス・ステップで異なる堆積条件を使用する 2 ステップの手順を使用する複合 TiN 層の形成を含む。このプロセス・シーケンスを図 3a-d に示す。図 3a は、図 2c に示すものと類似の基板構造 350 の上への第一の TiN 層 304 の堆積を示す。TiN 層 304 は、比較的低

応力の膜であることが望ましく、さらに比較的薄い、たとえば約 20-25 オングストローム未満、ことが望ましい。たとえば、この層 304 を摂氏約 600 度未満の温度で堆積するために、表 1 に示すプロセス (b) のレシピを使用することができる。約 20 を超える NH₃ 対 TiCl₄ 流量比、望ましくは 40、より望ましくは 85 の NH₃ 対 TiCl₄ 流量比が、比較的低い応力を有する第一の層を作るために、このステップで使用される。プロセス・シーケンスの第二のステップにおいて、図 3b に示すように、第二の TiN 層 306 が第一の層 304 の上に堆積される。第二の TiN 層 306 は、良好なステップ・カバレッジに有利に働くプロセス条件で、たとえば、表 1 のプロセスレシピ (a) に示すように、約 5 を超え、より望ましくは約 8.5 の NH₃ 対 TiCl₄ 流量比で、堆積されることが望ましい。この第二の TiN 層 306 は、最高約 300 オングストロームの厚さに堆積することができる。また層 304 よりも高い膜応力を有することができる。図 3c は、H₂ から生成されたような水素含有プラズマ 310 に露出されている堆積された TiN 層 306 を示す。このプラズマ処理は、プラズマ処理された、あるいはプラズマにより変化した層 306 を有する図 3d に示す複合 TiN 層 314 を生じ、図 3c の堆積されたままの層 306 及び基礎の TiN 層 304 と比較して、層 306 は塩素含量が減少している。特定のプラズマ条件及び第二の TiN 層 306 の厚さによって、基礎層 304 はプラズマにより処理されてもよく、あるいは処理されなくてもよい。たとえば、層 306 の厚さが約 250 オングストローム未満であれば、層 304 はプラズマ 310 により部分的に処理されるであろう。約 250 オングストロームより厚い層 306 に対しては、層 304 は恐らく処理されないであろう。しかし、第一の TiN 層 304 は第二の TiN 層 306 より塩素含量が低いので、(層 304 は高い NH₃ 対 TiCl₄ 比条件で堆積される) 層 304 がプラズマ処理されるか否かは複合層 314 の抵抗率に大幅な影響を与えないであろう。本発明の実施例によるプラズマ処理の後に、顕著な膜密度の増加は無く、複合層の厚さもは堆積されたままの TiN 層 304 及び 306 の厚さ

の和とはほぼ等しい。所望の厚さの複合TiN層を形成するために、膜堆積及びプラズマ処理の追加のサイクルを必要に応じて行うことができる。本発明によれば、たとえば、亀裂の無い、厚さ1000オングストローム以上のTiN層314を、プラグ充填アプリケーションに使用するために作製することができる。

【0041】一般に、所望の厚さの複合TiN層は、膜の堆積とプラズマ処理のいくつかのサイクルの繰り返しによって、TiN構成層の集合から形成することができる。個々のTiN構成層に対する堆積及びプラズマ処理条件の最適化は、改良されたステップ・カバレッジと膜応力の減少の組み合わせた利点を有する複合TiN層をもたらすであろう。

【0042】プラグ充填アプリケーションのほかに、本プロセスにより形成されたTiN層は、誘電体として五酸化タンタル(Ta_2O_5)を有するキャパシタ構造の上部電極用の障壁層としても使用することができる。図4は、このようなキャパシタ構造の断面図を示す。

【0043】底部電極400は、シリコン、たとえば、多結晶シリコンで構成することができる。 Ta_2O_5 を有する誘電層404の形成より前に、シリコン窒化物のような障壁層402を使用することも可能である。通常、液体供給源、たとえば、タンタル・ペンタエトキシシ(TAETO)あるいはタンタル・テトラエトキシジメチルアミン(TATDMAE)を使用して、摂氏約450度未満の温度で、 Ta_2O_5 をCVDプロセスにより形成することが可能である。次にTiN障壁層406が、さまざまな材料層を経由しての望ましくない相互拡散を避けるために、望ましくは低いプロセス温度で、 Ta_2O_5 誘電層404の上に形成される。これは、たとえば本発明のプロセスにより実現することができる。TiN障壁層406は、表1に示すレシピを使用して堆積することができ、続いて H_2 から生成されたプラズマで処理される。多結晶シリコンあるいは他の適切な導電材料で構成することができる上部電極層408が、プラズマ処理されたTiN障壁層406の上に次に形成され、その結果として図4のキャパシタ構造が作られる。

【0044】本発明は厚い膜の形成(たとえば、プラグ充填)を必要とするアプリケーションに特に良く適合しているが、本発明はライナー/障壁、キャパシタ、等を含む集積回路製造のさまざまな段階で遭遇する多くの他

の基板構造に一般に適用できる。

【0045】本発明の教示を取り入れた数件の推奨実施例を示し詳細に説明したが、これらの教示をさらに取り入れた多くの他の多様な実施例を当業者は容易に工夫することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するために使用することができる装置の略図である。

【図2】aは、本発明の1つの態様によって形成される窒化チタン層を有する基板構造の概略断面図を示す。bは、本発明の1つの態様によって形成される窒化チタン層を有する基板構造の概略断面図を示す。cは、本発明の1つの態様によって形成される窒化チタン層を有する基板構造の概略断面図を示す。

【図3】aは、本発明の他の実施例にしたがって複合窒化チタン層が形成される集積回路製造の異なる段階における基板構造の概略断面図を示す。bは、本発明の他の実施例にしたがって複合窒化チタン層が形成される集積回路製造の異なる段階における基板構造の概略断面図を示す。cは、本発明の他の実施例にしたがって複合窒化チタン層が形成される集積回路製造の異なる段階における基板構造の概略断面図を示す。dは、本発明の他の実施例にしたがって複合窒化チタン層が形成される集積回路製造の異なる段階における基板構造の概略断面図を示す。

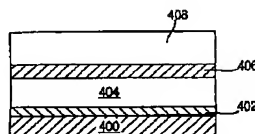
【図4】本発明によって形成される窒化チタン障壁層を有するキャパシタ構造の断面図を示す。

【図5】本発明を実施するために使用することができる図1の装置の別の実施例の略図を示す。

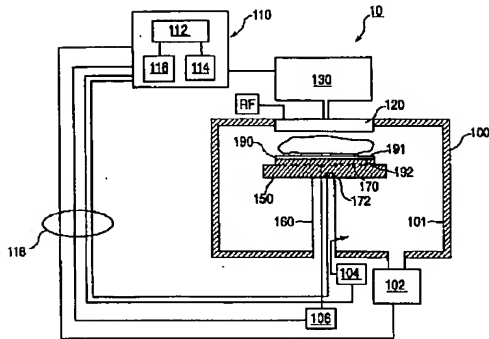
【符号の説明】

- 10 ウェーハ処理装置
- 100 プロセス・チャンバ
- 104 パージガス・サプライ
- 106 交流電源
- 110 制御ユニット
- 118 信号バス
- 120 シャワーヘッド
- 130 ガスパネル
- 150 サポート・ペDESTAL
- 170 ヒータ

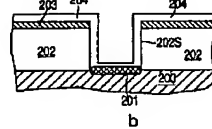
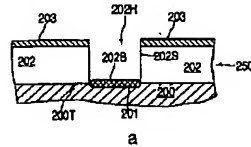
【図4】



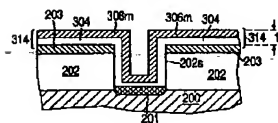
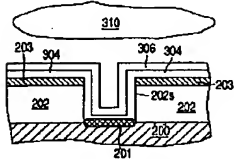
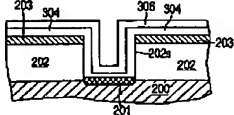
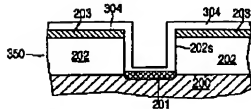
【図1】



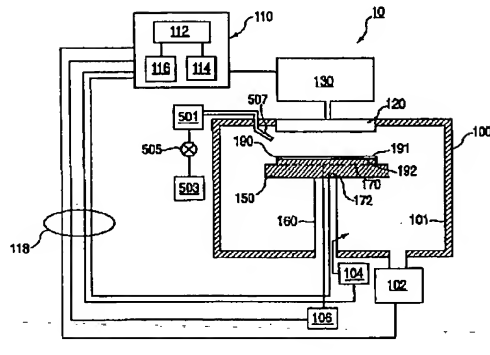
【図2】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

H01L 21/768
27/04
21/822
27/108

識別記号

FI

H01L 21/90
27/04
27/10

ターコード (参考)

C
C
621Z

21/8242

(72)発明者 シュリン ワン
アメリカ合衆国, カリフォルニア州,
キャンベル, スタインウェイ アヴェニ
ュー 959
(72)発明者 ミン キ
アメリカ合衆国, カリフォルニア州,
ミルピタス, ビーンメン ウェイ 138

(72)発明者 ズヴィ ランドー
アメリカ合衆国, カリフォルニア州,
パロ アルト, ヴェンテューア アヴェ
ニュー 275
(72)発明者 メイ チャン
アメリカ合衆国, カリフォルニア州,
サラトガ, コート デ アーグロ
12881

【 外国語明細書 】

1 Title of Invention

PLASMA TREATMENT OF A TITANIUM NITRIDE FILM
FORMED BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

2 Claims

1. A method of depositing a titanium nitride layer, comprising the steps of:

(a) forming a titanium nitride layer upon a substrate inside a processing chamber using a thermal reaction between ammonia (NH_3) and titanium tetrachloride (TiCl_4) at a pressure range of about 10 to about 50 torr and a temperature of less than about 600°C ; and

(b) following said step (a), treating said titanium nitride layer in a hydrogen-containing plasma without removing said substrate from said processing chamber.

2. The method of claim 1, wherein said step (b) is performed at a pressure range of about 0.5 to about 10 torr and a temperature between about 500°C to about 600°C .

3. The method of claim 1, wherein said step (a) is performed at an $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ flow ratio greater than about 5.

4. The method of claim 1, wherein said first titanium nitride layer formed in said step (a) has a thickness of less than about 300\AA .

5. The method of claim 1, wherein said hydrogen-containing plasma of said step (b) is generated from molecular hydrogen.

6. The method of claim 1, wherein said hydrogen-containing plasma of said step (b) is generated from a mixture of molecular hydrogen and molecular nitrogen.

7. The method of claim 1, wherein said titanium nitride layer has a film resistivity of less than about 200 $\mu\text{ohm-cm}$ after said step (b).

8. The method of claim 1, further comprising the step of:
(c) repeating said steps (a) and (b) to form a composite titanium nitride layer having a thickness of at least 1000Å, and a resistivity less than about 200 $\mu\text{ohm-cm}$.

9. The method of claim 1, wherein said hydrogen-containing plasma is a radio-frequency plasma.

10. The method of claim 1, wherein said hydrogen-containing plasma is a remote plasma.

11. A method of depositing a titanium nitride layer comprising the steps of:

(a) forming a first titanium nitride layer upon a substrate inside a processing chamber using a thermal reaction between ammonia (NH_3) and titanium tetrachloride (TiCl_4) at a first $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ flow ratio of greater than about 20, a pressure range of about 10 to about 50 torr and a temperature of less than about 600°C; and

(b) forming a second titanium nitride layer upon said first titanium nitride layer of step (a) using a thermal reaction between NH_3 and TiCl_4 at a second $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ flow ratio different from said first $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ flow ratio used in said step (a); and

(c) following said step (b), exposing said second titanium nitride layer to a hydrogen-containing plasma, without removing said substrate from said processing chamber.

12. The method of claim 11, wherein said first titanium nitride layer has a thickness less than about 20Å, said second titanium nitride layer has a thickness of less than about 300Å and said second $\text{NH}_3/\text{TiCl}_4$ flow ratio is greater than about 5.

13. The method of claim 11, wherein said steps (a), (b) and (c) are repeated for additional cycles to form a composite titanium nitride layer of thickness greater than about 1000Å.

14. The method of claim 11, wherein said hydrogen-containing plasma is a radio-frequency plasma.

15. The method of claim 11, wherein said hydrogen-containing plasma is a remote plasma.

16. A method of forming a capacitor structure, comprising the steps of:

- (a) forming a first electrode upon a substrate;
- (b) forming an insulating layer upon said first metal electrode;
- (c) forming a titanium nitride layer upon said insulating layer using a thermal reaction between ammonia (NH_3) and titanium tetrachloride (TiCl_4) at a pressure range of about 10 to about 50 torr and a temperature of less than about 600°C;
- (d) exposing said titanium nitride layer formed in step (c) to a hydrogen-containing plasma; and
- (e) forming a second electrode upon said titanium nitride layer after step (d).

17. The method of claim 16, wherein said insulating layer of step (b) comprises tantalum pentoxide (Ta_2O_5).

18. The method of claim 16, wherein said hydrogen-containing plasma of step (c) is generated from molecular hydrogen.

19. The method of claim 16, wherein said step (c) is performed at an $NH_3:TiCl_4$ flow ratio greater than about 5.

20. The method of claim 16, wherein said first electrode comprises silicon.

21. The method of claim 16, wherein said second electrode comprises silicon.

22. A computer storage medium containing a software routine that, when executed, causes a general purpose computer to control a deposition chamber using a method of film deposition comprising the steps of:

(a) forming a titanium nitride layer upon a substrate inside a processing chamber using a thermal reaction between ammonia (NH_3) and titanium tetrachloride ($TiCl_4$), a pressure range of about 10 to about 50 torr and a temperature of less than about $600^\circ C$; and

(b) treating said titanium nitride layer in a hydrogen-containing plasma without removing said substrate from said processing chamber after said step (a).

23. The computer storage medium of claim 22, wherein said hydrogen-containing plasma of said method step (b) is generated from molecular hydrogen.

24. The computer storage medium of claim 22, wherein said method step (a) is performed at an $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ flow ratio greater than about 5.

25. A computer storage medium containing a software routine that, when executed, causes a general purpose computer to control a deposition chamber using a method of film deposition comprising the steps of:

(a) forming a first titanium nitride layer upon a substrate inside a processing chamber using a thermal reaction between ammonia (NH_3) and titanium tetrachloride (TiCl_4) at a first $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ ratio greater than about 20, a pressure range of about 10 to about 50 torr and a temperature of less than about 600°C ;

(b) forming a second titanium nitride layer upon said TiN layer of step (a) using a reaction between NH_3 and TiCl_4 at a second $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ flow ratio different from said first $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ flow ratio used in said step (a); and

(c) exposing said second titanium nitride layer to a hydrogen-containing plasma, without removing said substrate from said processing chamber after said step (b).

3 Detailed Description of Invention

CROSS REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

This application is a continuation-in-part of commonly assigned U.S. patent application, Serial No. 09/330,696, entitled "Method of Depositing a Thick Titanium Nitride Film", filed on June 11, 1999, which is incorporated herein by reference.

BACKGROUND OF THE DISCLOSURE

1. Field of the Invention

The invention relates to a method of titanium nitride film deposition and, more particularly, to a method of forming a thick, low stress titanium nitride film having low resistivity.

2. Description of the Background Art

In the manufacture of integrated circuits, a titanium nitride film is often used as a metal barrier layer to inhibit the diffusion of metals into an underlying region beneath the barrier layer. These underlying regions include transistor gates, capacitor dielectric, semiconductor substrates, metal lines, and many other structures that appear in integrated circuits.

A combination of titanium/titanium nitride (Ti/TiN) is often used as a diffusion barrier and provides contacts to the source and drain of a transistor. In forming a contact using a tungsten (W) plug process, for example, a Ti layer is deposited upon a silicon (Si) substrate, followed by conversion of the Ti layer into titanium silicide (TiSi_x),

which provides a lower resistance contact with Si. A TiN layer is then formed upon the TiSi_2 layer, prior to forming the tungsten plug. Alternatively, in some applications, a TiN plug may also be formed instead of a W plug.

Ti and TiN films can be formed by physical or chemical vapor deposition. A Ti/TiN combination layer may be formed in a multiple chamber "cluster tool" by depositing a Ti film in one chamber followed by TiN film deposition in another chamber. When depositing both Ti and TiN using chemical vapor deposition (CVD), titanium tetrachloride (TiCl_4), for example, may be used to form both Ti and TiN films when allowed to react with different reactant gases, i.e., under plasma conditions, Ti is formed when TiCl_4 reacts with H_2 , and TiN is formed when TiCl_4 reacts with nitrogen. In general, TiN can be formed by reacting TiCl_4 with a nitrogen-containing compound under either plasma or thermal conditions, depending on the specific nitrogen-containing compound. Thus, a TiN film may be formed by high temperature CVD using a reaction between TiCl_4 and ammonia (NH_3). However, thicker TiN films deposited using some prior art processes tend to develop cracks, especially when the film thickness exceeds about 400Å. With increasing film thickness, both the density and size of the cracks increase, until the film eventually peels off.

Furthermore, when a TiN film is deposited from a TiCl_4 -based chemical process, chlorine (Cl) is entrained in the TiN layer. The Cl content has been associated with an increase in film resistivity, which in turn results in an undesirable increase in contact resistance. For TiN plug applications, a TiN film thickness of over 1000Å is often required, and a reduction of film resistivity becomes even more important.

Although the Cl content in the deposited TiN film can be reduced by increasing the deposition temperature, improved step coverage is favored by lowering the deposition temperature. Furthermore, a relatively low deposition temperature is advantageous for process integration purposes. For example, TiN can be used as a barrier layer for an upper electrode in a capacitor structure with tantalum pentoxide (Ta_2O_5) as the dielectric. However, thermal CVD of TiN - e.g., using a reaction between $TiCl_4$ and NH_3 , is often performed at a temperature of about 650°C. Such a high temperature may cause undesirable atomic inter-diffusion within the capacitor structure.

Therefore, a need exists in the art for a method of depositing TiN at a reduced temperature, to yield thick, crack-free TiN films having improved properties including good step coverage and low resistivity.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is a method of forming a titanium nitride (TiN) layer using a reaction between ammonia (NH_3) and titanium tetrachloride ($TiCl_4$) at a pressure of about 10 to about 50 torr and a temperature of less than about 600°C, followed by treating the TiN layer in a hydrogen-containing plasma.

In one embodiment of the present invention, the TiN layer is formed at a pressure of about 20 torr and a temperature between about 550°C and about 600°C at an $NH_3:TiCl_4$ flow ratio of about 8.5, followed by in situ plasma treatment in the presence of H_2 . Under these process conditions, a TiN layer of at least 250Å can be formed. By repeating the TiN deposition and plasma

treatment for additional cycles, a composite TiN layer of desired thickness can be formed for plug-fill applications. The method of the present invention can also be used to form a TiN layer as part of an upper electrode in a capacitor structure. The treatment of the TiN layer may be performed using a radio-frequency (RF) local plasma or a remote plasma.

In an alternative embodiment, alternate TiN layers can be formed using different deposition conditions. For example, a second TiN layer having step coverage and/or stress characteristics different from the first TiN layer may be formed by using an $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ flow ratio that is different from that used in the first TiN layer. By alternating between deposition and treatment of the first and second TiN layers using different processing conditions, a composite TiN layer of final desired thickness can be achieved, with improved overall step coverage and stress characteristics.

DETAILED DESCRIPTION

The present invention provides a method of forming a thick titanium nitride (TiN is used generically to include films of different stoichiometries) film with low resistivity and good step coverage. A thick TiN film, for example, may be used for plug applications in sub-0.18 μm technology. Embodiments of the invention allow relatively thick TiN films with low resistivity to be formed using a reaction between NH_3 and TiCl_4 at a reduced deposition temperature.

In one embodiment, a TiN layer is deposited at an $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ flow ratio in the range of about 2.5 to about 17, typically above 5, and more preferably, about 8.5, and a process temperature of less than about 600°C, or preferably about 580°C. The deposited TiN layer, having a thickness of up to about 300Å, is then exposed to a hydrogen-containing plasma. The plasma-treated TiN layer has a reduced resistivity compared to the as-deposited TiN layer due to a lower Cl content.

Alternatively, the TiN layer may be deposited in a two-step procedure, in which a relatively thin TiN layer, e.g., less than about 20Å, is deposited using a first $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ flow ratio, followed by deposition of a second TiN layer using a second $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ flow ratio. The resulting TiN layer is then treated in a hydrogen-containing plasma to yield a thick TiN layer with reduced resistivity.

Depending on the specific application, the film deposition and plasma treatment steps can be repeated for additional cycles to yield a composite TiN layer. For example, a thick TiN layer can be obtained for thicknesses above 1000Å. The composite TiN layer typically has a resistivity of less than about 200 $\mu\text{ohm-cm}$, and is well-suited for plug-fill applications for geometries below 0.18 μm .

System 10

FIG. 1 is a schematic representation of a wafer processing system 10 that can be used to practice embodiments of the present invention. The system 10 comprises a process chamber 100, a gas panel 130, a control unit 110, along with other hardware components such as power supplies and vacuum pumps. One example of the process chamber 100 is a TiN chamber, which has previously been described in a commonly-assigned U.S. patent application entitled "High Temperature Chemical Vapor Deposition Chamber," Serial No. 09/211,998, filed on December 14, 1998, and is herein incorporated by reference. Some key features of the system 10 are briefly described below.

Chamber 100

The process chamber 100 generally comprises a support pedestal 150, which is used to support a substrate such as a semiconductor wafer 190 within the process chamber 100. This pedestal 150 can be moved in a vertical direction inside the chamber 100 using a displacement mechanism (not shown). Depending on the specific process, the wafer substrate 190 has to be heated to some desired temperature prior to processing. In the present invention, the wafer support pedestal 150 is heated by an embedded heater 170. For example, the pedestal 150 may be resistively heated by applying an electric current from an AC supply 106 to the heater element 170. The wafer 190 is, in turn, heated by the pedestal 150, and can be maintained within a process temperature range of, for example, 400-750°C. A temperature sensor 172, such as a thermocouple, is also embedded in the wafer support pedestal 150 to monitor the temperature of the pedestal 150 in a conventional manner. For example, the measured temperature may be used in a feedback loop to control the power supply 106 for the heating element 170 such that the wafer temperature can be maintained or controlled at a desired temperature that is suitable for the particular process application.

Proper control and regulation of the gas flows through the gas panel 130 is performed by mass flow controllers (not shown) and a controller unit 110 such as a computer. The showerhead 120 allows process gases from the gas panel 130 to be uniformly distributed and introduced into the chamber 100. Illustratively, the control unit 110 comprises a central processing unit (CPU) 112, support circuitry 114, and memories containing associated control software 116. This control unit 110 is responsible for automated control of the numerous steps required for wafer processing - such as wafer transport, gas flow control,

temperature control, chamber evacuation, and so on. Bi-directional communications between the control unit 110 and the various components of the system 10 are handled through numerous signal cables collectively referred to as signal buses 118, some of which are illustrated in FIG. 1.

A vacuum pump 102 is used to evacuate the process chamber 100 and to maintain the proper gas flows and pressure inside the chamber 100. A showerhead 120, through which process gases are introduced into the chamber 100, is located above the wafer support pedestal 150. The "dual-gas" showerhead 120 used in the present invention has two separate pathways, which allow two gases to be separately introduced into the chamber 100 without premixing. Details of the showerhead 120 have been disclosed in a commonly-assigned U.S. patent application entitled "Dual Gas Faceplate for a Showerhead in a Semiconductor Wafer Processing System," Serial No. 09/098,969, filed June 16, 1998; and is herein incorporated by reference. This showerhead 120 is connected to a gas panel 130 which controls and supplies, through mass flow controllers (not shown), various gases used in different steps of the process sequence. During wafer processing, a purge gas supply 104 also provides a purge gas, for example, an inert gas, around the bottom of the pedestal 150 to minimize undesirable deposits from forming on the pedestal 150.

TiN Film Deposition

An ideal TiN film should have low stress and good step coverage, especially for plug filling applications involving small geometries at or below 0.18 μ m. Proper adjustment of deposition process conditions are required to provide a film with optimal, desirable characteristics. In the deposition of TiN using a reaction between NH₃ and

TiCl₄, for example, the NH₃:TiCl₄ ratio can be adjusted to provide TiN films with varying step coverage and stress characteristics.

In a typical TiN deposition process, a pedestal temperature of over 650°C is often used at a typical NH₃:TiCl₄ ratio of about 5. This results in a TiN film having a tensile stress on the order of 2×10^{10} dyne/cm² for a 200Å thick film. Cracks begin to develop in these films that are about 400Å thick. In general, TiN film stress can be reduced by lowering the deposition temperature and/or increasing the NH₃:TiCl₄ ratio. However, an increased NH₃:TiCl₄ ratio also leads to a decreased step coverage.

A commonly-assigned application, Serial No. 09/330,696, entitled "Method of Depositing a Thick Titanium Nitride Film", filed on June 11, 1999, discloses a method of forming a thick crack-free TiN layer using a reaction between NH₃ and TiCl₄, and is herein incorporated by reference.

The present invention provides another embodiment of forming a thick, low stress TiN layer with good step coverage and low resistivity. In particular, the method includes the following features: 1) a relatively low deposition temperature of less than about 600°C; 2) an NH₃:TiCl₄ ratio of at least about 5, preferably about 8.5; and 3) H₂ plasma treatment of the deposited film.

Two alternative TiN film deposition recipes are illustrated in Table 1.

Table 1 - Process Parameters for TiN Deposition

	Process (a) Preferred (range)	Process (b) Preferred (range)
NH ₃ , (sccm)	100 (30-200)	150 (100-500)

N ₂ (sccm)	2000 (1000-5000)	2000 (1000-5000)
TiCl ₄ (sccm)	12 (3-25)	1.8 (1-6)
N ₂ (sccm)	1000 (500-2500)	1000 (500-2500)
He (sccm)	1000 (500-2500)	1000 (500-2500)
NH ₃ :TiCl ₄	8.5 (2.5-17)	85 (20-250)
Pedestal Temp. (°C)	580 (400-600)	580 (400-600)
Pressure (torr)	20 (5-50)	20 (5-50)
Ar Purge (sccm)	2000 (1000-5000)	2000 (1000-5000)

FIGS. 2a-c illustrate schematically cross-sectional views of a substrate 200 at different stages of an integrated circuit fabrication sequence. In general, the substrate 200 refers to any workpiece upon which film processing is performed, and a substrate structure 250 is used to generally denote the substrate 200 together with other material layers formed upon the substrate 200. Depending on the specific stage of processing, the substrate 200 may correspond to a silicon semiconductor wafer, or other material layer which has been formed upon the wafer. FIG. 2a, for example, illustrates a cross-sectional view of a substrate structure 250, having a material layer 202 that has been conventionally formed and patterned (e.g., by lithography and etch) upon the substrate 200. The material layer 202 may be an oxide (e.g., SiO₂), that has been patterned to form a contact hole 202H extending to the top surface 200T of the substrate 200. In general, the substrate 200 may be a layer of silicon, silicides, or other materials. FIG. 2a illustrates one embodiment in which the substrate 200 is silicon, and a silicide layer 201, e.g., titanium silicide (TiSi₂), among others, has been formed at the bottom 202B

of the contact hole 202H. The TiSi_x layer 201 may be formed, for example, by depositing Ti (e.g., by physical vapor deposition or CVD) over the silicon substrate 200 and the patterned oxide 202, followed by a high temperature anneal, which results in the formation of the TiSi_x layer 201. The unreacted Ti layer 203 remains over the top 202T of the oxide layer 202 (no Ti is formed at the side 202S of the contact hole 202H because of non-conformal Ti deposition.) FIG. 2b depicts a TiN layer 204 deposited upon the substrate structure 250 of FIG. 2a.

In one embodiment of the present invention, the TiN film 204 is formed in a CVD chamber similar to chamber 100 of FIG. 1, using a reaction between NH_3 and TiCl_4 , according to the recipe of process (a) in Table 1. After a wafer 190 having the substrate structure 250 is loaded onto the wafer support pedestal 150, NH_3 and TiCl_4 , along with other gases, are introduced into the chamber 100 for TiN film deposition. TiCl_4 is introduced, along with helium (He) and nitrogen (N_2), via one gas line (not shown) of the dual-gas showerhead 120. TiCl_4 , being a liquid at room temperature, is delivered to the gas line using, for example, a liquid injection system (not shown). In general, the following gas flow ranges can be used - TiCl_4 : about 3 to about 25 sccm (calibrated from liquid flow rate), He: about 500 to about 2500 sccm, and N_2 : about 500 to about 2500 sccm. He and N_2 are generally referred to as "dilutant" gases. The use of He and N_2 is for illustrative purpose only, and other gases such as argon (Ar) and hydrogen (H_2) can also be used as dilutant gases. NH_3 , in a flow range of about 30 to about 200 sccm, is introduced into the chamber 100, along with a dilutant gas such as N_2 , in a range of about 1000 to about 5000 sccm, via the second gas line of the dual-gas showerhead 120. The dilutant

gases in either gas line can comprise either a single gas, or more than one gas in different combinations or ratios, i.e., as a gas mixture. While the exact ratio or combination of dilutant gases is not critical to the practice of the invention, it is preferable that the some "balance" be maintained between the respective gas flows in the first and second gas lines. By maintaining approximately equal gas flows in the two gas lines, potential "back flow" problems can be avoided.

More preferably, the TiN deposition is performed at an NH_3 flow of about 100 sccm and N_2 flow of about 2000 sccm in the first gas line, and a TiCl_4 flow of about 12 sccm, N_2 flow of about 1000 sccm and He flow of about 1000 sccm in the second gas line. In general, an $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ flow ratio of greater than about 5 is used, and preferably, about 8.5. A total pressure greater than about 5 torr, e.g., in a range of about 10 to about 50 torr, and preferably about 20 torr can be used; and a pedestal temperature is maintained at about 400-600°C, e.g., between 500-600°C, and more preferably about 550-600°C. Depending on the specific process conditions, the substrate temperature may be about 30-40°C lower than the pedestal temperature. Furthermore, a bottom inert gas purge flow (e.g., Ar or other inert gases) of about 2000 sccm, or more generally, between about 1000 to about 5000 sccm, is also established via a separate gas line and a purge gas supply 104 provided at the bottom of the chamber 100. Aside from minimizing the accumulation of undesirable deposits at the back of the wafer support pedestal 150, the purge gas flow may also affect deposition uniformity.

Under these process conditions, a crack-free TiN layer 204, having a film stress of less than about 1×10^{10} dynes/cm² can be formed with a step coverage of over

95% over a contact hole with a near-vertical sidewall and an aspect ratio of about 7. (Aspect ratio is defined in this illustration by the ratio of the depth d to the width w of the contact hole 202H.) Using this deposition process alone, the TiN layer 204 can be formed into a TiN plug (not shown) inside the contact hole 202H by an appropriate planarization technique, e.g., blanket etchback or chemical mechanical polishing. With a depositing temperature below about 600°C, step coverage can be improved for contact with high aspect ratios, e.g., over 7:1. For features with even higher aspect ratios, it may also be necessary to further improve the step coverage by decreasing the $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ flow ratio.

It should be noted that the formation of a crack-free TiN film is not solely a function of film stress. Instead, the $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ ratio at which deposition takes place also plays an important role. For example, films having the same film stress may exhibit different "cracking" behaviors if they are deposited using different $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ ratios. This may be attributed to the different surface reactions during deposition and orientation of the deposited films.

Depending on the deposition temperature and the $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ ratio, the as-deposited TiN film may have a chlorine content as high as about 5%. In accordance with the present invention, the TiN layer 204 is subjected to a plasma treatment step, as illustrated in FIG. 2c. In particular, the TiN layer 204, e.g., having a thickness up to about 300Å, is exposed to a hydrogen-containing plasma 210 by applying a RF power to the showerhead 120 of chamber 100. The hydrogen-containing plasma 210 is preferably generated from molecular H_2 gas, but may optionally contain nitrogen (N_2). Other hydrogen-containing, organic or inorganic precursors, e.g., ammonia gas (NH_3), methane

(CH₄), among others, may also be used in generating the hydrogen-containing plasma 210. It is believed that the exposure of the TiN layer 204 to the plasma results in an interaction between atomic hydrogen (e.g., may include both atomic neutrals and ions) and the chlorine species in the TiN layer 204. It is further believed that the film treatment relies more on chemical interactions rather than ion bombardment. Thus, according to the present invention, the film treatment can also be performed under a remote plasma environment, in addition to a local plasma generated in the vicinity of the substrate.

FIG. 5 illustrates schematically a remote plasma source 501 connected to the chamber 100 for treating a wafer 190 containing the TiN layer 204 of FIG. 2c. For example, a remote plasma may be generated by microwave or RF excitation of a plasma source gas (e.g., a hydrogen-containing gas, along with an inert gas such as argon). A gas flow controller 505 controls the supply of the plasma source gas from a gas supply 503 to the remote plasma source 501. The radical species generated in the remote plasma source 501, e.g., atomic hydrogen, are introduced into the chamber 100 at an inlet 507. Chemical interactions occur between radicals from the plasma and chlorine species in the TiN layer 204, resulting in the treatment of the TiN layer 204.

Table 2 illustrates the typical process conditions for the H₂ plasma treatment - H₂ flow rate in the range of about 500-5000 sccm, or preferably about 2000 sccm; a pressure range of about 0.5-10 torr, or preferably about 5 torr, with an RF power in the range of about 600-900 W, or preferably about 600 W. Alternatively, a H₂/N₂ plasma may also be used, for example, with a N₂ flow rate in the range of about 500-5000 sccm. The N₂/H₂ flow ratio is

typically maintained in a range of about 0-2, and preferably, about 1; and a 40 seconds treatment time is typically used for a 300Å thick TiN film. A shorter treatment time may suffice for a thinner TiN film. Optionally, other inert gases, such as Ar or helium (He) may also be added to the treatment plasma. For treatment using a remote plasma, the process conditions (e.g., plasma power, gas flow rate, pressure, and so on) may be adjusted to provide a sufficient amount of atomic hydrogen to reach the TiN layer 204 for effective treatment. The amount of radical species needed for such treatment may be found by experimentation by one skilled in the art.

Table 2 - Plasma Treatment Process Parameters

	Plasma Treatment Preferred (range)
H ₂ (sccm)	2000 (500-5000)
N ₂ (sccm) (optional)	2000 (500-5000)
Pedestal Temp. (°C)	580 (400-600)
Pressure (torr)	5 (0.5-10)
RF power (W)	600 (600-900)
Ar Purge (sccm)	500 (200-1000)

The plasma treatment using a hydrogen-containing plasma, such as that generated from H₂, is more effective in reducing the Cl content in TiN films compared to thermal annealing in NH₃. For example, at a temperature of about 580°C, a TiN film has a Cl concentration of about 3% after NH₃-thermal anneal, compared to about 1.5% after a H₂/N₂ plasma treatment. Typically, the resistivity of a TiN film

treated in a H_2/N_2 plasma, or more generally, a plasma comprising hydrogen and nitrogen, at about 580°C is less than about $200\text{--}230\ \mu\text{ohm-cm}$. In one embodiment, for example, a TiN film treated with a plasma comprising hydrogen has a resistivity of about $180\ \mu\text{ohm-cm}$, compared to about $320\ \mu\text{ohm-cm}$ after NH_3 thermal anneal.

A more favorable aging effect is also observed for TiN films treated with a hydrogen-containing plasma compared to thermal anneal with NH_3 . For example, TiN films treated with a H_2 plasma exhibit less than 4% increase in sheet resistance after 24 hours, while other TiN films of the same thickness treated by thermal annealing in NH_3 show an increase of about 40%.

In certain embodiments, it is observed that after the plasma treatments, the stoichiometry or Ti:N ratio of the TiN film has not been modified, and there is no significant film densification. However, since the TiN film deposited at a relatively low temperature tends to be amorphous or micro-crystalline, the plasma treatment may have the effect of enhancing the TiN grain size, or causing minor changes in the crystal orientation.

In another aspect of the invention, the film deposition and plasma treatment steps are performed in different sequence combinations in order to achieve various desirable film properties. One specific fabrication sequence, for example, involves the formation of a composite TiN layer using a two-step procedure that uses different deposition conditions in the two process steps. This process sequence is illustrated in FIGS. 3a-d. FIG. 3a shows the deposition of a first TiN layer 304 upon a substrate structure 350 similar to that shown in FIG. 2c. The TiN layer 304 is preferably a relatively low stress film that is also relatively thin, e.g., less than about

20-25Å. For example, the recipe of process (b), shown in Table 1, may be used to deposit this layer 304 at a temperature of less than about 600°C. An $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ flow ratio of greater than about 20, preferably 40, or more preferably 85, is used in this step to provide a first layer with relatively low stress. In the second step of the process sequence, a second TiN layer 306 is deposited upon the first layer 304, as shown in FIG. 3b. The second TiN layer 306 is preferably deposited under process conditions that favor a good step coverage, for example, at an $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ flow ratio greater than about 5, or more preferably about 8.5, as shown in the process recipe (a) of Table 1. This second TiN layer 306 may be deposited to a thickness up to about 300Å, and may have a film stress that is higher than that of layer 304. FIG. 3c shows the as-deposited TiN layer 306 being exposed to a hydrogen-containing plasma 310, such as that generated from H_2 . This plasma treatment results in a composite TiN layer 314 shown in FIG. 3d, comprising the plasma treated or modified layer 306m, which has a reduced Cl content compared to the as-deposited layer 306 of FIG. 3c, and the underlying TiN layer 304. Depending on the specific plasma condition and the thickness of the second TiN layer 306, the underlying layer 304 may or may not be treated by the plasma. For example, if the layer 306 has a thickness less than about 250Å, the layer 304 will be partially treated by the plasma 310. For a layer 306 thicker than about 250Å, the layer 304 will probably not be treated. However, since the first TiN layer 304 has a lower chlorine content than the second TiN layer 306 (layer 304 is deposited under a higher $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ ratio condition), whether the layer 304 is plasma treated or not will not significantly affect the resistivity of the composite layer 314. After plasma

treatment according to the embodiments of the present invention, there is no noticeable film densification, and the composite layer thickness t_c is approximately equal to the sum of the thickness of the as-deposited TiN layers 304 and 306. Additional cycles of film deposition and plasma treatment can be performed as needed to form a composite TiN layer of desired thickness. In accordance with the present invention, for example, a crack-free, TiN layer 314 having a thickness of over 1000Å can be fabricated for use in plug fill applications.

In general, a composite TiN layer of desired thickness may be formed from an aggregate of TiN component layers by repeating several cycles of film deposition and plasma treatment. Optimization of the deposition and plasma treatment conditions for individual TiN components layers will result in a composite TiN layer having the combined advantages of improved step coverage and reduced film stress.

Aside from plug fill applications, the TiN layer formed by the present process may also be used as a barrier layer for an upper electrode in a capacitor structure having tantalum pentoxide (Ta_2O_5) as the dielectric. FIG. 4 illustrates a cross-sectional view of such a capacitor structure.

The bottom electrode 400 may comprise of silicon, e.g., polysilicon. A barrier layer 402 such as silicon nitride may also be used prior to the formation of the dielectric layer 404 comprising Ta_2O_5 . Typically, Ta_2O_5 may be formed by a CVD process using a liquid source, e.g., tantalum-pentaethoxy (TAETO) or tantalum-tetraethoxydimethylamine (TATDMAE), at a temperature of less than about 450°C. A TiN barrier layer 406 is then formed upon the Ta_2O_5 dielectric layer 404, preferably at a

low processing temperature so as to avoid undesirable inter-diffusion across the various material layers. This can be achieved, for example, by the process of the present invention. The TiN barrier layer 406 can be deposited using the recipe shown in Table 1, followed by treating in a plasma generated from H_2 . An upper electrode layer 408, which may comprise polysilicon or other suitable conducting materials, is then formed upon the plasma treated TiN barrier layer 406, thus resulting in the capacitor structure of FIG. 4.

While the present invention is particularly well-suited for applications requiring thick film formation (e.g., plug fill), it is generally applicable to many other substrate structures encountered in various stages of integrated circuit fabrication, including liner/barrier, capacitor, and so on.

Although several preferred embodiments which incorporate the teachings of the present invention have been shown and described in detail, those skilled in the art can readily devise many other varied embodiments that still incorporate these teachings.

4 Brief Description of Drawings

The teachings of the present invention can be readily understood by considering the following detailed description in conjunction with the accompanying drawings, in which:

FIGURE 1 is a schematic illustration of an apparatus that can be used to practice this invention;

FIGURES 2a-2c depict schematic cross-sectional views of a substrate structure with a titanium nitride layer being formed according to one aspect of the present invention;

FIGURES 3a-3d depict schematic cross-sectional views of a substrate structure at different stages of integrated circuit fabrication, in which a composite titanium nitride

layer is formed according to another embodiment of the present invention;

FIGURE 4 depicts a cross-sectional view of a capacitor structure having a titanium nitride barrier layer that is formed in accordance with the present invention; and

FIGURE 5 depicts a schematic illustration of an alternative embodiment of the apparatus of FIG. 1 that can be used to practice this invention.

To facilitate understanding, identical reference numerals have been used, where possible, to designate identical elements that are common to the figures.

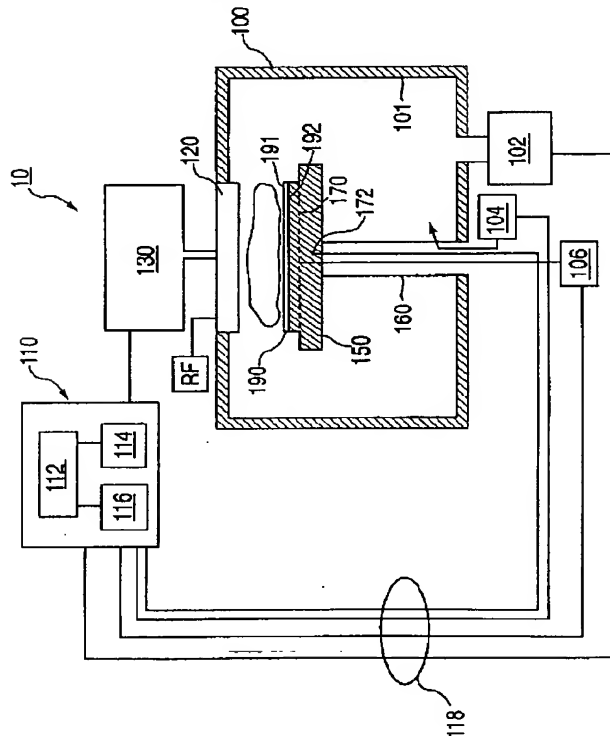


FIG. 1

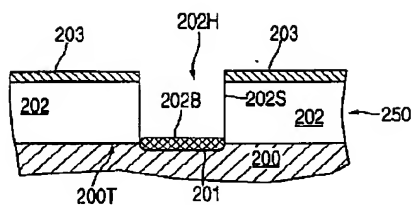


FIG. 2a

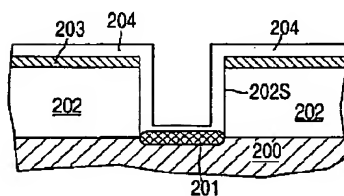


FIG. 2b

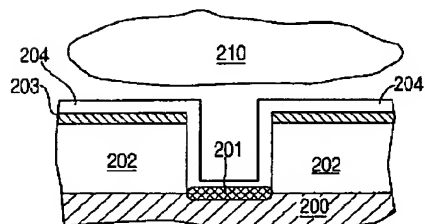
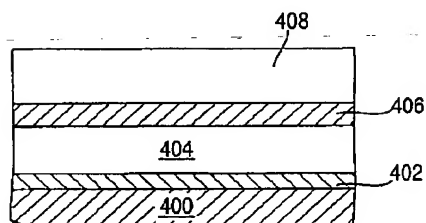
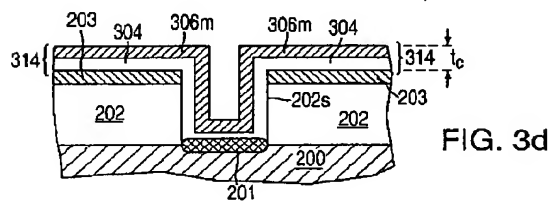
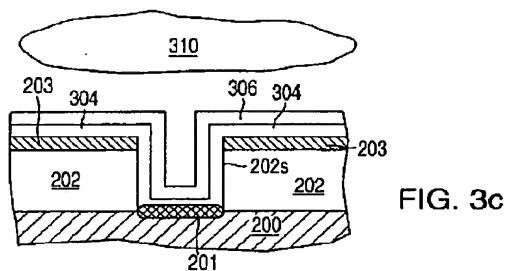
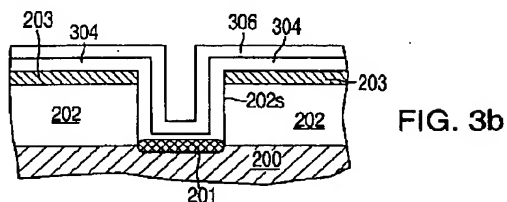
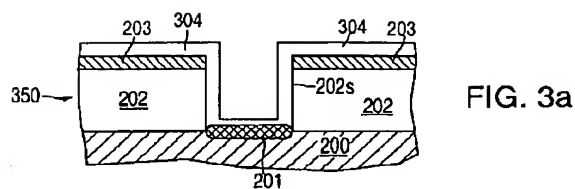


FIG. 2c



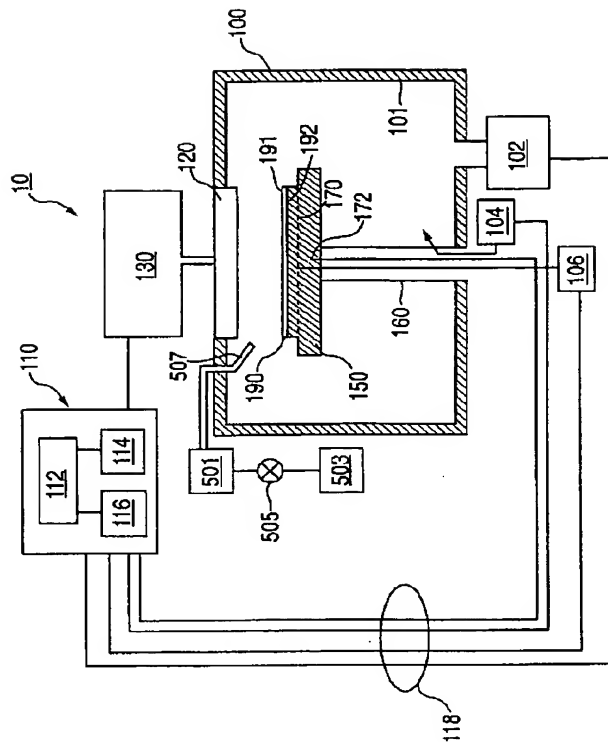


FIG. 5

Abstract

A method of forming thick titanium nitride films with low resistivity. Using a thermal chemical vapor deposition reaction between ammonia (NH_3) and titanium tetrachloride (TiCl_4), a titanium nitride film is formed at a temperature of less than about 600°C , and an $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ ratio greater than about 5. The deposited TiN film is then treated in a hydrogen-containing plasma such as that generated from molecular hydrogen (H_2). This results in a thick titanium nitride film with low resistivity and good step coverage.

(B9) 01-291682 (P2001-5>582

The deposition and plasma treatment steps may be repeated for additional cycles to form a thick, composite titanium nitride film of desired thickness, which is suitable for use in plug fill or capacitor structure applications.

2 Representative Drawing Fig. 2c